

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/044970 A1

(51) 国際特許分類: H01L 21/205, 21/31, C23C 16/44  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014162  
(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 6 日 (06.11.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-327193  
2002 年 11 月 11 日 (11.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立国際電気 (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) [JP/JP]; 〒164-8511 東京都 中野区 東中野三丁目 1 番 2 0 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 境 正憲 (SAKAI, Masanori) [JP/JP]; 〒164-8511 東京都 中野区 東中野三丁目 1 番 2 0 号 株式会社日立国際電気内 Tokyo (JP). 嶋 信人 (SHIMA, Nobuhito) [JP/JP]; 〒164-8511 東京都 中野区 東中野三丁目 1 番 2 0 号 株式会社日立国際電気内 Tokyo (JP). 奥田 和幸 (OKUDA, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒164-8511 東京都 中野区 東中野三丁目 1 番 2 0 号 株式会社日立国際電気内 Tokyo (JP).

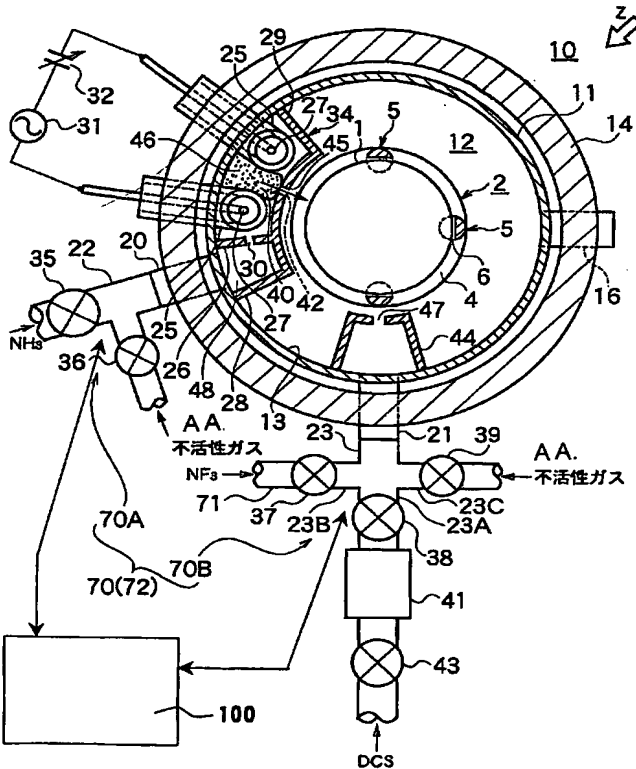
(74) 代理人: 宮本 治彦 (MIYAMOTO, Haruhiko); 〒228-0803 神奈川県 相模原市 相模大野三丁目 1 9 番 1 3 号 アーベイン相模ビル 6 0 2 号 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: SUBSTRATE PROCESSING DEVICE

(54) 発明の名称: 基板処理装置



AA...INERT GAS

除去することが可能な後処理用ガスを供給する後処理用ガス供給ユニットとを含み、後処理用ガスは、基板に所望の処理を行なう際に用いる前記反応ガスの全てを含む。

(57) Abstract: A substrate processing device comprises a reaction vessel (11) forming a space receiving a substrate (1) and adapted to have a plurality of reaction gases supplied thereto to perform desired processing of the substrate, an exhaust port (16) formed in the reaction vessel (11) for exhausting the reaction vessel (11), and a gas supply system (70A, 70B) for supplying at least a plurality of reaction gases into the reaction vessel (11), the gas supply system (70A, 70B) including a cleaning gas supply unit for supplying a cleaning gas to perform desired processing of the substrate (1) to thereby remove adherents in the reaction vessel (11), and a post-processing gas supply unit for supplying a post-processing gas capable of removing the elements contained in the cleaning gas remaining in the reaction vessel (11) after the adherents have been removed by supplying the cleaning gas, the post-processing gas containing all of the reaction gases used in performing desired processing of the substrate.

(57) 要約: 基板処理装置は、基板 1 を收容し、複数の反応ガスが供給され前記基板に所望の処理を行う空間を形成する反応容器 11 と、反応容器 11 に開口し、反応容器 11 内を排気するための排気口 16 と、反応容器 11 へ少なくとも複数の反応ガスを供給するガス供給システム 70A、70B とを有し、ガス供給システム 70A、70B は、基板 1 に所望の処理を行うことによって反応容器 11 内に付着する付着物を除去するクリーニングガスを供給するクリーニングガス供給ユニットと、クリーニングガスを供給して付着物を除去した後に反応容器 11 内に残留するクリーニングガスに含まれた元素を



添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 基板処理装置

## 技術分野

本発明は基板処理装置に係り、特に基板に所望の処理を行った後にクリーニングを行なう基板処理装置に関する。

## 背景技術

熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置は、これを構成する炉に複数の原料ガスを混合して流し基板上に膜を形成するなどの処理を行なう。基板上に膜を形成すると、基板の他に炉内部にも膜が付着する。炉内部に付着する膜が累積されて厚くなって来ると、膜剥がれが生じ、異物発生の原因となることがある。

それを避けるためにエッチングガスを一定周期で流し、炉内部の膜を除去するクリーニングを行なう。例えば、膜種がSiNの場合、原料ガスにはDCS ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ : ジクロルシラン) ガスと、ノンプラズマの $\text{NH}_3$ ガスとが使われ、エッチングガスには $\text{NF}_3$ や $\text{ClF}_3$ などのF (フッ素) を含むガスが使われる。

上記クリーニングによって炉内部の膜は除去されるが、クリーニング直後にはF、又はFを含んだ分子 (以下、F成分という) が炉内壁面に吸着、結合して残留している。それがその後の基板上への成膜時に脱離してきて成膜を阻害し、成膜速度を低下させてしまう現象がみられる。この理由は、Fにはエッチング作用があり、基板上に形成したSiN膜のSiと反応して $\text{SiF}_4$  (気体) を生成し、基板からSiが抜けるためである。また、他の理由は、Fが反応ガス (DCS) と反応し、原料ガ

スの量が減少するためである。

そこで、従来の熱CVD装置では、プリ成膜といって、クリーニング後基板に成膜する前に、強制的に膜を炉内部に堆積してやることが行なわれている。これによりF成分を膜原料と反応させたり膜の下に封じ込めたりして（以下、単にF成分のトラップともいう）、F成分をできるだけ炉内雰囲気から排除し、成膜時には成膜速度が回復するようにしている。

ところで、近年ALD（Atomic Layer Deposition）装置によっても、SiN膜が形成されるようになってきた。ALD装置では、反応ガスとしてDCSガスと、プラズマによって活性化したNH<sub>3</sub>（以下、NH<sub>3</sub>プラズマ又はNH<sub>3</sub>ラジカルともいう）とが使われ、これら2つの反応ガスを交互に供給して一原子層ずつ成膜するようになっている。ALD装置を用いると、低温でありながら高温プロセスを要する熱CVD装置と同等以上の良質な膜を形成することができる。ただし、ALD装置でも、クリーニング後にプリ成膜して残留Fを除去しなければならない点は同じである。

上述した従来技術では、プリ成膜によって、クリーニングガスに含まれた元素をトラップして、上記元素をできるだけ反応容器内の雰囲気から排除するようにしているが、そのためには厚いプリ成膜を行なう必要があり、また厚いプリ成膜を行なってもクリーニングガスに含まれた元素を反応容器内の雰囲気から有効に排除することができなかった。また、専用のバッファノズルとは別に、熱CVD成膜用ノズルを増設する必要が生じるため、反応容器の構造が複雑になりコストアップにつながる。また、熱CVD成膜用ノズルを増設すると、CVD成膜用ノズル内における成膜による異物発生の問題を新たに惹き起こすことになり好ましくないという問題があった。

従って、本発明の主な目的は、クリーニングガスに含まれた元素を有効に排除することが可能な基板処理装置を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、ガス供給系を増設したり、ガス供給系からの異物発生を有効に防止することが可能な基板処理装置を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明の第 1 の態様によれば、

基板を収容し、複数の反応ガスが供給され前記基板に所望の処理を行う空間を形成する反応容器と、

前記反応容器に開口し、前記反応容器内を排気するための排気口と、

前記反応容器へ少なくとも前記複数の反応ガスを供給するガス供給システムと、を有し、

前記ガス供給システムは、前記基板に所望の処理を行うことによって反応容器内に付着する付着物を除去するクリーニングガスを供給するクリーニングガス供給ユニットと、

前記クリーニングガスを供給して付着物を除去した後に反応容器内に残留するクリーニングガスに含まれた元素を除去することが可能な後処理用ガスを供給する後処理用ガス供給ユニットとを含み、

前記後処理用ガスは、前記基板に所望の処理を行なう際に用いる前記反応ガスの全てを含む基板処置装置が提供される。

また、本発明の第 2 の態様によれば、

複数の反応ガスを交互に供給し、基板に薄膜を形成する基板処理装置であって、

反応容器と、

前記複数の反応ガスをそれぞれ専用 to 供給する複数の専用供給ノズル

と、

クリーニング時は、前記複数の供給ノズルの1つからクリーニングガスを前記反応容器内に供給し、前記クリーニングガスの供給後、基板処理を行う前に、基板処理時に用いる前記複数の反応ガスの全てを、前記複数の専用供給ノズルからそれぞれ交互に前記反応容器内に供給するように制御する制御装置と、を備える基板処理装置が提供される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施の形態による縦型ALD装置を構成する炉の概略横断面図である。

図2は、本発明の一実施の形態による縦型ALD装置を構成する炉の概略縦断面図である。

図3は、本発明の一実施の形態による反応管内のバッファノズルの透視図である。

図4A、4Bは、プリ成膜にALD法と熱CVD法を採用した場合の、クリーニング、プリ成膜、成膜の各処理温度を比較した比較図である。

図5は、本発明の一実施の形態による縦型ALD装置の概略全体構成図である。

#### 発明を実施するための好ましい形態

本発明の好ましい形態によれば、

基板を収容し、複数の反応ガスが供給され前記基板に所望の処理を行う空間を形成する反応容器と、

前記反応容器に開口し、前記反応容器内を排気するための排気口と、  
前記反応容器へ少なくとも前記複数の反応ガスを供給するガス供給シ

システムと、を有し、

前記ガス供給システムは、前記基板に所望の処理を行うことによって反応容器内に付着する付着物を除去するクリーニングガスを供給するクリーニングガス供給ユニットと、

前記クリーニングガスを供給して付着物を除去した後に反応容器内に残留するクリーニングガスに含まれた元素を除去することが可能な後処理用ガスを供給する後処理用ガス供給ユニットとを含み、

前記後処理用ガスは、前記基板に所望の処理を行なう際に用いる前記反応ガスの全てを含む第1の基板処理装置が提供される。

ここで、所望の処理とは、気相成長や表面反応による薄膜形成の他に、基板を加工する処理、例えば酸化膜の形成、拡散処理等が含まれる。

後処理用ガス供給ユニットから、クリーニングガスに含まれた元素を反応容器から除去することが可能な後処理用ガスを供給するようにしたので、反応容器内にプリ成膜し上記元素をトラップするものと比べて、クリーニングガスに含まれた元素を反応容器から除去することもできる。また、後処理用ガス供給ユニットは、基板に所望の処理を行なう際に用いる反応ガスの全てを後処理用ガスとして供給するので、クリーニングガスに含まれた元素と反応して揮発物を生成し、生成された揮発物を反応容器から有効に除去することも可能になる。また、後処理用ガス供給ユニットが、基板に所望の処理を行なう際に用いる反応ガスの全てを供給するガス供給手段で構成するものであれば、新たにガス供給系を増設する必要がなく構造の複雑化を回避できる。また、ガス供給系を増設した場合に生じるガス供給系からの異物発生を防止できる。

本発明の好ましい他の形態によれば、第1の基板処理装置において、前記後処理用ガス供給ユニットは、各反応ガスをそれぞれ独立して供給

する専用の供給ノズルを有し、前記後処理用ガスとして前記反応ガスを供給する際には、前記各専用供給ノズルから各反応ガスを交互に供給する第2の基板処理装置が提供される。

第2の基板処理装置においては、後処理用ガス供給ユニットが、基板に所望の処理を行なう際に用いる複数の反応ガスをそれぞれ供給する各専用供給ノズルから、後処理用ガスとして各反応ガスを交互に供給することが可能なものであると、各専用供給ノズルから供給されるガスが、各専用供給ノズル内に残留したクリーニングガスに含まれた元素にそれぞれ有効に作用するので、各専用供給ノズル内に残留したクリーニングガスに含まれた元素を有効に除去することができる。この場合、基板に所望の処理を行なう方法と後処理を行なう方法との組み合わせとしては、例えば、ALD法+ALD法、熱CVD法+ALD法の組み合わせがある。

本発明の好ましい更に他の形態によれば、第2の基板処理装置において、前記後処理用ガス供給ユニットから供給される各反応ガスは、各専用供給ノズル内及び反応容器内に残留する元素を除去し、かつ反応容器内に所望の膜を形成させるガスである第3の基板処理装置が提供される。

第3の基板処理装置においては、後処理用ガス供給ユニットが、各専用供給ノズル内、及び反応容器内に残留する元素を除去するための各反応ガスを供給することが可能なものであると、各専用供給ノズル内、及び反応容器内に残留する元素を反応容器から有効に除去できる。また、後処理用ガス供給ユニットが、反応容器に所望の膜、すなわちプリ成膜を形成するための各反応ガスを供給することが可能なものであると、反応容器内に残留する元素をプリ成膜内に抑え込むことができる。したがって除去と抑え込みとの両面から残留元素を反応容器内の雰囲気から排



除できるので、残留元素による成膜速度の低下を抑えることができる。また、各反応ガスを交互に供給することが可能なものであると、各専用供給ノズル内、及び反応容器内に形成する所望の膜は薄い膜で良く、スルーputが向上する。

本発明の好ましい更に他の形態によれば、第3の基板処理装置において、前記各専用供給ノズルから供給する複数の反応ガスは、シリコンを含むガスと、プラズマ励起したアンモニアガスである第4の基板処理装置が提供される。

第4の基板処理装置においては、シリコンを含むガスは、シリコンを含むガスを供給する専用供給ノズル内に残留したクリーニングガスに含まれた元素を反応容器内の雰囲気から有効に排除できる。また、プラズマ励起したアンモニアガスは、アンモニアガスを供給する専用供給ノズル内に残留したクリーニングガスに含まれた元素を反応容器内の雰囲気から有効に排除できる。

本発明の好ましい更に他の形態によれば、第4の基板処理装置において、前記クリーニングガスはフッ素を含むガスであって、このフッ素を含むガスを、シリコンを含むガスを供給する専用供給ノズルから供給するものである第5の基板処理装置が提供される。

第5の基板処理装置においては、シリコンを含むガスはアンモニアガスよりも成膜しやすいので、シリコンを含むガスを供給する専用供給ノズルは、アンモニアガスを供給する専用供給ノズルと比べて、ノズル内に付着物がより多く付着しやすい。したがって、シリコンを含むガスを供給する専用供給ノズルから、クリーニングガスとしてフッ素を含むガスを供給すると、シリコンを含むガスを供給する専用供給ノズル内の付着物を除去して専用供給ノズル内を有効にクリーニングできる。

本発明の好ましい更に他の形態によれば、第4または第5の基板処理

装置において、前記シリコンを含むガスは、 $\text{DCS}$  ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) である第6の基板処理装置が提供される。

本発明の好ましい更に他の形態によれば、第5の基板処理装置において、前記フッ素を含むガスは、 $\text{NF}_3$ 、又は $\text{ClF}_3$ である第7の基板処理装置が提供される。

本発明の好ましい更に他の形態によれば、

複数の反応ガスを交互に供給し、基板に薄膜を形成する基板処理装置であって、

反応容器と、

前記複数の反応ガスをそれぞれ専用 to 供給する複数の専用供給ノズルと、

クリーニング時は、前記複数の供給ノズルの1つからクリーニングガスを前記反応容器内に供給し、前記クリーニングガスの供給後、基板処理を行う前に、基板処理時に用いる前記複数の反応ガスの全てを、前記複数の専用供給ノズルからそれぞれ交互に前記反応容器内に供給するように制御する制御装置と、を備える第8の基板処理装置が提供される。

本発明の好ましい更に他の形態によれば、

反応容器内にクリーニングガスを供給し、前記反応容器内をクリーニングする工程の後、基板に処理を行なう際に用いる反応ガスの全てを反応容器に供給し、反応容器内に供給したクリーニングガスに含まれた元素を除去する工程を経た基板処理装置を用いて半導体装置を製造する第1の半導体装置の製造方法が提供される。

反応容器内をクリーニングする工程の後、基板に処理を行う際に用いる反応ガスの全てを反応容器に供給し、反応容器内に供給したクリーニ

ングガスに含まれた元素を除去する工程を経た基板処理装置を用いて半導体装置を製造することによって、反応容器内に残留した前記元素を有効に除去でき、クリーニング工程後に行われる成膜工程時に、前記元素による成膜速度の低下が防止され、成膜量の安定した品質のよい半導体装置を製造することができる。

本発明の好ましい更に他の形態によれば、第1の半導体装置の製造方法において、前記反応ガスは、それぞれ専用の供給ノズルから反応容器内に供給され、前記クリーニングガスに含まれた元素を除去する工程は、各専用供給ノズルから各反応ガスを交互に供給する工程を含む第2の半導体装置の製造方法が提供される。

第2の半導体装置の製造方法においては、前記反応ガスは、それぞれ専用の供給ノズルから反応容器に供給され、前記クリーニングガスに含まれた元素を除去する工程は、各専用供給ノズルから各反応ガスを交互に供給する工程を含むので、反応容器内と各専用ノズル内に残留した前記元素を除去することができ、クリーニング工程後に行われる成膜工程時に、前記元素による成膜速度の低下がさらに防止され、さらに成膜量の安定した品質のよい半導体装置を製造することができる。

本発明の好ましい更に他の形態によれば、第2の半導体装置の製造方法において、前記クリーニングに含まれた元素を除去する工程は、各専用供給ノズル内及び反応容器内に残留する前記元素の除去と、反応容器内の構成物表面に所望の膜の形成とを含む第3の半導体装置の製造方法が提供される。

第3の半導体装置の製造方法においては、前記クリーニングガスに含まれた元素を除去する工程は、各専用供給ノズル内、および反応容器内に残留する前記元素を除去する工程と、反応容器の構成物表面に所望の膜を形成する工程とを含むので、反応容器内と各専用ノズル内に残留し

た前記元素を除去すると共に、反応容器内に形成した前記膜の中に前記元素を押さえ込むことができ、クリーニング工程後に行われる成膜工程時に、前記元素による成膜速度の低下がさらに防止され、さらに成膜量の安定した品質のよい半導体装置を製造することができる。

本発明の好ましい更に他の形態によれば、第1～第3の半導体装置の製造方法において、前記複数の反応ガスはシリコンを含むガスと、アンモニアガスとである第4の半導体装置の製造方法が提供される。

第4の半導体装置の製造方法においては、好ましくは、アンモニアガスはプラズマ励起したアンモニアガスである。前記複数の反応ガスが、シリコンを含むガスと、プラズマ励起したアンモニアであると、各専用ノズル内に残留した前記元素を除去することができ、クリーニング工程後に行われる成膜工程時に、反応容器内と各専用ノズル内に残留した前記元素による成膜速度の低下がさらに防止され、さらに成膜量の安定した品質のよい半導体装置を製造することができる。

本発明の好ましい更に他の形態によれば、第4の半導体装置の製造方法において、前記クリーニングガスはフッ素を含むガスであって、前記クリーニングガスはシリコンを含むガスを供給する供給ノズルから反応容器内に供給する第5の半導体装置の製造方法が提供される。

第5の半導体装置の製造方法においては、前記クリーニングガスはフッ素を含むガスであって、前記クリーニングガスはシリコンを含むガスを供給する供給ノズルから反応容器内に供給するので、アンモニアガスに比べて成膜しやすいシリコンを含むガスを供給する専用ノズル内の付着物を有効に除去し、前記専用ノズル内を有効にクリーニングすることができ、異物による影響を抑制した半導体装置を製造することができる。

本発明の好ましい更に他の形態によれば、第4または第5の半導体装

置の製造方法において、前記シリコンを含むガスは、 $\text{DCS}$  ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) である第6の半導体装置の製造方法が提供される。

本発明の好ましい更に他の形態によれば、第5の半導体装置の製造方法において、前記フッ素を含むガスは、 $\text{NF}_3$ 、又は $\text{ClF}_3$ である第7の半導体装置の製造方法が提供される。

次に、本発明の好ましい実施の形態を図面を参照して更に詳細に説明する。

図5は基板処理装置の一例を示す縦型ALD装置の概略構成図である。基板処理装置50の前面にはカセット授受ユニット49が設けられている。前記基板処理装置50の内部には、前記カセット授受ユニット49に対向してカセット棚51が設けられ、前記カセット授受ユニット49の上方に予備カセット棚52が設けられる。前記カセット授受ユニット49と前記カセット棚51との間にカセット搬送機53が設けられ、前記カセット棚51の後方に基板移載機54が設けられている。前記基板移載機54の後側にボートエレベータ55が設けられ、前記ボートエレベータ55の上方に縦型反応炉10が設けられている。

前記カセット授受ユニット49は基板搬送容器であるカセット57を2個載置可能なカセットステージ58、前記カセットステージ58の下方に基板姿勢整合機59を2組具備しており、外部搬送装置（図示せず）より搬送された前記カセット57が前記カセットステージ58に垂直姿勢（即ち、カセット57に収納されるウェーハ1が垂直姿勢の状態）で載置されると、前記基板姿勢整合機59が前記カセット57内のウェーハ等の基板（図示せず）のノッチやオリエンテーションフラットが同一位置となる様、ウェーハの姿勢を整合する。

前記カセットステージ58が $90^\circ$ 回転し、前記カセット57を水平

姿勢とすると共に前記カセット搬送機 5 3 により搬送可能な状態にする。

前記カセット搬送機 5 3 は前後方向に進退可能なロボットアーム 6 0 を具備し、前記ロボットアーム 6 0 は横行、及び昇降可能となっており、前記ロボットアーム 6 0 の進退、昇降、横行の協働により、前記カセットステージ 5 8 から前記カセット棚 5 1、又は前記予備カセット棚 5 2 へ前記カセット 5 7 の搬送が行われる。

前記ポートエレベータ 5 5 から延びるアーム 6 1 にはシールキャップ 1 7 が設けられており、前記シールキャップ 1 7 に基板保持具であるポート 2 が載置される。前記ポート 2 はウェーハを水平姿勢で多段に保持するものであり、前記ポートエレベータ 5 5 により前記縦型反応炉 1 0 内に装入、引出しされる。

前記基板移載機 5 4 は回転・昇降可能に設けられ、進退可能なウェーハ保持部 6 2 を具備し、前記ウェーハ保持部 6 2 は複数枚のウェーハ保持プレート 6 3 を有し、ウェーハを複数枚一括、或は一枚ずつ保持可能となっている。

前記基板移載機 5 4 は前記カセット棚 5 1 のカセット 5 7 から下降状態の前記ポート 2 に複数枚一括、或は一枚ずつウェーハを移載する。

所定枚数のウェーハが前記ポート 2 に移載されると、前記縦型反応炉 1 0 に前記ポート 2 が装入され、ウェーハの処理がなされる。このウェーハ処理には A L D 法が用いられ、処理に用いる複数種の反応ガスとしての原料ガスを 1 種類ずつ交互にウェーハ上に供給して 1 原子層単位で吸着・反応させ、これを繰り返すことにより処理している。

処理された基板は、上記した作動とは逆の作動により前記カセット棚 5 1 のカセット 5 7 に移載され、更に前記カセット搬送機 5 3 により前記カセット授受ユニット 4 9 に搬送され図示しない外部搬送装置により

搬出される。

図2は実施の形態の縦型ALD装置の縦型反応炉10（以下、単に炉10という）の構成を示す。この炉10は、ヒータ14と、ヒータ14の内側に反応容器としての石英製円筒反応管11を備える。反応管11内に基板処理領域となる反応室12が形成される。反応管11の炉口部はシールキャップ17により気密に閉塞される。シールキャップ17に石英キャップ7を介してポート2が立設されて反応管11内に挿入される。ポート2は、天板3と底板4間に立設された複数本の支柱5を有し、これらの支柱5には多段に溝6が設けられる。ポート2には、これらの溝6に、処理されるウェーハ1が水平姿勢で多段に保持される。ポート2はポートエレベータ55（図5参照）によって昇降自在に支持され、反応11に対して出し入れできるようになっている。また、ポート2は図示しない回転機構によって回転軸19を中心に反応管11内で回転自在に設けられる。なお、18はシール用のOリングである。

反応管11にガス供給手段70が設けられ、ガス供給手段70から反応管11内へ複数の反応ガスを供給するようになっている。ガス供給手段70は、後述するクリーニングガス供給系と後処理用ガス供給系とを含む。また、反応管11に排気系として排気口16が設けられ、反応管11の内部を排気可能としている。

ガス供給手段70は、図2では便宜上、1系統のみが示されているが、実際には複数系統設けられていて、複数種類の原料ガス（ここでは2種類の原料ガス）を反応管11内に供給できるようになっている。複数種類の原料ガスのうちの一部のガスはプラズマにより活性化して供給されるガスであり、残りのガスはプラズマにより活性化しないで供給するガスである。例えば、基板上に形成する膜種がSiN膜の場合、原料ガスは、活性化を要するNH<sub>3</sub>ガスと、活性化を要しないDCSガスであ

る。ここで示されているガス供給手段70は、プラズマにより活性化した $\text{NH}_3$ ガスを供給する第1のガス供給手段（ $\text{NH}_3$ ガス供給手段）70Aである。第1のガス供給手段70Aは、反応管11の下部の一側に設けられた $\text{NH}_3$ ガス導入口20と、 $\text{NH}_3$ ガス導入口20に接続され反応管11内に設けられている石英製の $\text{NH}_3$ 用バッファノズル34とを備える。 $\text{NH}_3$ 用バッファノズル34は、反応管11内に導入される $\text{NH}_3$ ガスの流量と流速とを全ウェーハにわたって均一化する。

$\text{NH}_3$ 用バッファノズル34は、反応管11の管軸方向に延在され、反応管11の下部からポート2の頂部が位置する反応管頂部付近まで管内壁13に沿って設けられる。 $\text{NH}_3$ 用バッファノズル34は、管径が様に細い通常のノズルと比べて比較的広いノズル空間を有し、ノズル空間を介して反応管11内に $\text{NH}_3$ ガスを噴出するようになっている。 $\text{NH}_3$ 用バッファノズル34の噴出孔（図示せず）は、多段に保持された多数枚のウェーハ1に対応するように、隣接するウェーハ1と同ピッチで多数設けられる。

また、この $\text{NH}_3$ 用バッファノズル34は、内部にプラズマ発生用の一対のプラズマ電極27（図では、電極は重なって示されているため、一方のみが示されている）を有し、導入される $\text{NH}_3$ ガスをプラズマで活性化している。一対のプラズマ電極27は、 $\text{NH}_3$ 用バッファノズル34内に設けられた一対の電極保護管25内にそれぞれ挿入される。一対の電極保護管25に挟まれたプラズマ生成領域33にプラズマ40が形成されるようになっている。

図1は、図2のI-I線矢視断面図である。第1のガス供給手段（ $\text{NH}_3$ ガス供給手段）70Aと、第2のガス供給手段（DCSガス供給手段）70Bとが設けられて、反応管11内に2種類の原料ガスを個別に導入できるようになっている。第1のガス供給手段70Aと、第2のガ



ス供給手段70Bとは制御装置100に接続され、制御装置100によって制御される。第1のガス供給手段70Aは、NH<sub>3</sub>ガス導入管22、NH<sub>3</sub>ガス導入管22を連結するNH<sub>3</sub>ガス導入口20、NH<sub>3</sub>ガス導入口20に連通するNH<sub>3</sub>用バッファノズル34から構成される。第2のガス供給手段70Bは、DCSガス導入管23、DCSガス導入管23を連結するDCSガス導入口21、DCSガス導入口21に連通するDCS用バッファノズル44から構成される。

第1のガス供給手段70Aは、専用供給ノズルとしてのNH<sub>3</sub>用バッファノズル34から、反応室12内に2種類の原料ガスのうちの1種であるNH<sub>3</sub>ガスの他に、後処理用ガスであるNH<sub>3</sub>ガス、又は不活性ガス例えばN<sub>2</sub>を供給するようになっている。NH<sub>3</sub>ガスは、成膜時、後処理時ともにプラズマで活性化して供給するように構成されている。

NH<sub>3</sub>用バッファノズル34は、NH<sub>3</sub>ガス導入口20に接続されたガス導入ノズル部28と、ガスを活性化するプラズマ生成ノズル部29とから構成される。ガス導入ノズル部28とプラズマ生成ノズル部29とは隔壁26を介して並設され、隔壁26に設けた連通口30を介して連通するようになっている。プラズマ生成ノズル部29には、プラズマ発生用の一対のプラズマ電極27が設けられ、導入されるガスをプラズマ40で活性化できるようになっている。活性化されたNH<sub>3</sub>ガス42はプラズマ生成ノズル部29に設けた噴出孔45から噴出されるようになっている。一対のプラズマ電極27は、プラズマ生成ノズル部29内に設けられた一対の電極保護管25内にそれぞれ挿入される。炉10の外部に電極保護管25から導出された一対のプラズマ電極27は、可変容量からなる整合器32を介して高周波電源31に接続される。

NH<sub>3</sub>ガス導入口20は、第1バルブ35、第2バルブ36を介してNH<sub>3</sub>ガス又は不活性ガスN<sub>2</sub>を供給する2分岐のガス導入管22に接続さ

れ、 $\text{NH}_3$ 用バッファノズル 34 に  $\text{NH}_3$  又は不活性ガスを選択供給するようになっている。 $\text{NH}_3$  ガス導入口 20 から導入されたガスは、 $\text{NH}_3$  用バッファノズル 34 のガス導入ノズル部 28 に入り、連通口 30 を通ってプラズマ生成ノズル部 29 に供給される。ここでプラズマ電極 27 間に高周波電力を加えることによりプラズマ生成領域 46 にプラズマ 40 が発生し、このプラズマ 40 により  $\text{NH}_3$  ガスは活性化される。活性化された  $\text{NH}_3$  ガスはプラズマ生成ノズル部 29 の噴出孔 45 から反応室 12 内のウェーハ 1 上に噴出される。

このように  $\text{NH}_3$  用バッファノズル 34 は、その内部に比較的広いノズル空間を持っているので、ガスを励起した際に発生するラジカルがなるべく壁にぶつからず、またプラズマ生成領域 46 付近の圧力が低くなり、これにより発生したラジカルのライフタイムを確保して、 $\text{NH}_3$  ラジカルをそのまま反応室（基板処理領域）12 に輸送することができる。

第2のガス供給手段 70 B は、専用供給ノズルとしての DCS 用バッファノズル 44 から、反応室 12 内に2種の原料ガスのうちの他の1種である DCS ガスの他に、クリーニングガスである  $\text{NF}_3$  ガス、後処理用ガスである DCS ガス、又は不活性ガスを供給するようになっている。DCS や  $\text{NF}_3$  ガスは  $\text{NH}_3$  と異なり、活性化しないで供給するようになっている。

DCS 用バッファノズル 44 は、上述した  $\text{NH}_3$  用バッファノズル 34 と異なり、プラズマ生成ノズル部を有さず、ガス導入ノズル部 28 に相当する部分だけを有して構成される。ガスは DCS 用バッファノズル 44 の噴出孔 47 から反応室 12 内のウェーハ 1 上に噴出される。ガス導入口 21 は、第3バルブ 37、第4バルブ 38、第5バルブ 39 を介して DCS、 $\text{NF}_3$  又は不活性ガスを供給する3分岐のガス導入管 23 に接続され、DCS 用バッファノズル 44 に DCS、 $\text{NF}_3$  又は不活性ガスを

選択供給するようになっている。3分岐のガス導入管23のうち、DCSガスを供給するDCSガス導入管23Aは、反応管内圧力（以下、炉内圧力ともいう）を $\text{NH}_3$ ガスよりも高い圧力に短時間で昇圧することが好ましいため、第4バルブ38、第6バルブ43間に挟まれたDCSガスを溜めるバッファタンク41を有する。DCSガスを反応室12に供給する際には、予めDCSガスをバッファタンク41に溜め、反応室12の排気口16からの排気を例えば止めた状態で、バッファタンク41からバッファタンク41に溜めたDCSガスを反応室12に一気に供給することにより、反応室12内の複数のウェーハ1をDCSガスに晒すようにする。 $\text{NF}_3$ ガス及び不活性ガスはバッファタンク41を通さないほうがよいので、これらを供給するガス導入管23B、23Cはバッファタンク41の下流につないである。

上述したガス導入管23B、DCSガス導入口21、及びDCS用バッファノズル44が、ウェーハ1に成膜を行なうことによって反応管11内に付着する付着物としての反応副生成物を除去するクリーニングガスを供給するクリーニングガス供給系71を構成する。また、第1のガス供給手段（ $\text{NH}_3$ ガス供給手段）70A、及び第2のガス供給手段（DCSガス供給手段）70Bが、クリーニングガスを供給して反応副生成物を除去した後に反応管11内に残留するクリーニングガスに含まれたF成分を反応管11から除去することが可能な後処理用ガス供給系72を構成する。

図3は、反応管11内における2つの $\text{NH}_3$ 用バッファノズル34、DCS用バッファノズル44を示す図であり、図1の右上に示す白抜き矢印Z方向から見た反応管11の透視図である。各バッファノズル34、44のガス噴出孔45、47は、バッファノズル34、44の上流から下流に向かって孔サイズを大きくしてある。これはバッファノズル3

4、44の上流から下流に向かってノズル空間の内部圧力が低くなっていくため、下流に向かって孔サイズを大きくすることによって、下流側でもガス噴出孔45、47から噴出される噴出量を確保し、上流から下流にわたって流量を均一に整えるためである。ガス噴出孔45、47は、前述したように、多段に保持された多数枚のウェーハ1に対応するように、隣接するウェーハ1と同ピッチで設けられる。

次に、上記のように構成される実施の形態の縦型ALD装置における作用を説明する。縦型ALD装置の反応管11内で成膜（成膜工程A）を繰り返すと、炉内部に反応副生成物が付着残留していく。これを除去するためにクリーニングを行なう（クリーニング工程B）。クリーニング後、炉内部に残留するクリーニングガスに含まれた元素を排除する後処理（後処理工程C）を行なう。後処理工程Cの後、成膜工程A、クリーニング工程Bを繰り返す。以下、各工程を個別に説明していく。なお、説明中に出てくる時間はオーバーヘッドを除く値である。ここで、オーバーヘッドとは、ポート1の反応管11内への挿入・取り出しに要する時間や、反応管内の真空引き・常圧復帰に要する時間等の時間であって、反応室内にガスを導入し処理を行っている時間を除く時間を示している。

#### 成膜工程A

この工程はウェーハに所望の成膜処理を行なう本成膜工程である。ポートエレベータ55（図5参照）でシールキャップ17を介してポート2を下降させ、ポート2に多数枚のウェーハ1を保持し、ポートエレベータ55によりポート1を反応管11内に挿入する。シールキャップ17で反応管11の炉口を完全に密閉した後、反応管11内を排気口16から真空引きして排気する。反応管11内を所定温度、例えば400～600℃に加熱し温度安定化をはかる。2つのバッファノズル34、4

4から原料ガスを反応室12内に供給しつつ排気口16より排出することにより、ウェーハ1表面に成膜処理する。

前述したようにALD装置では、DCSガスとNH<sub>3</sub>プラズマとはそれぞれ専用のDCS用ノズルとNH<sub>3</sub>用ノズルとから交互に供給されるように構成される。特に、積層した基板を一度に大量に処理する縦型ALD装置では、積層された各基板に均一にガスを輸送するために、DCS用ノズル及びNH<sub>3</sub>用ノズルは、細管で構成された通常のノズルではなく、ノズル空間の大きなバッファノズルで構成することがある。また、DCS用バッファノズルと異なり、NH<sub>3</sub>用バッファノズル内には、プラズマ電極が設けられたプラズマ生成領域と、NH<sub>3</sub>ガスが導入されるプラズマ非生成領域とを備え、プラズマ非生成領域に導入されたNH<sub>3</sub>ガスをプラズマ生成領域でプラズマにより活性化できるようになっている。そして、各バッファノズル内にSiN膜が成膜しにくいように、DCS用バッファノズルからDCSガスを供給する時はNH<sub>3</sub>用バッファノズルからN<sub>2</sub>などの不活性ガスを流し、NH<sub>3</sub>用バッファノズルからNH<sub>3</sub>プラズマを供給する時はDCS用バッファノズルからN<sub>2</sub>などの不活性ガスを流している。

この成膜処理は、2種類の反応ガスDCSとNH<sub>3</sub>とを用いたALD成膜処理で行われ、次の①～④のステップから構成される。

①NH<sub>3</sub>用バッファノズル34のプラズマ電極27間への高周波電力印加はオフにしておく。また、NH<sub>3</sub>用バッファノズル34内へのDCSガスの混入を防止するため、第2バルブ36を開いて、少量のN<sub>2</sub>ガスを流しておく。第4バルブ38を開けて予めバッファタンク41に溜めたDCSガスをDCS用バッファノズル44に供給し、その噴出孔47から反応室12に噴射する。噴射するDCS流量は例えば0.5slmであり、炉内圧力は排気口16の排気を止めて例えば266～931Paと

する。DCSガスにウェーハ1が晒されることで、ウェーハ1上にDCS原料が吸着される。

②第4バルブ38を閉めDCSガスの供給を止める。第6バルブ43を開いてバッファタンク41へのDCSガス溜めを開始する。ついで、排気口16を開けると共に、第5バルブ39を開けて不活性ガスである $N_2$ ガスをDCS用バッファノズル（第2バッファノズル）44から反応管11内に導入し、DCS用バッファノズル44及び反応管11内を $N_2$ パージしてDCS雰囲気をDCS用バッファノズル44及び反応管11内から除去する。なお、 $N_2$ パージに代えて真空引きでDCS雰囲気を除去してもよい。

③DCS用バッファノズル44内への $NH_3$ ラジカル42の混入を防止するため、第5バルブ39を開いて、少量の $N_2$ ガスを流しておく。プラズマ電極27間に高周波電力を印加するとともに、第1バルブ35を開けて $NH_3$ ガスを $NH_3$ 用バッファノズル（第1バッファノズル）34に供給する。 $NH_3$ ガスはガス導入ノズル部28から連通孔30を通過してプラズマ生成ノズル部29に導入され、プラズマ電極27間で発生したプラズマ40により活性化される。活性化された $NH_3$ ラジカル42は、噴射孔45から反応室12に噴射される。噴射される $NH_3$ ガス流量は例えば3.0～4.5 s l mであり、炉内圧力は排気口16のコンダクタンス制御によりDCSガス導入のときより低い40～60 Paとする。活性化した $NH_3$ ガスにウェーハ1が晒されることで、ウェーハ1上に吸着されていたDCS原料と $NH_3$ 原料とが反応してウェーハ1上に1原子層だけSiN膜が成膜される。

④第1バルブ35を閉じて $NH_3$ ガスの供給を止めるとともに、プラズマ電極27間への高周波電力印加はオフにする。排気口16は開けたままとして、第2バルブ36を開けて不活性ガスである $N_2$ ガスを $NH_3$ 用バ

ッファノズル 3 4 に導入し、ガス導入ノズル部 2 8 からプラズマ生成ノズル部 2 9 を通して反応管 1 1 内に導入し、 $\text{NH}_3$ 用バッファノズル 3 4 及び反応管 1 1 内を $\text{N}_2$ パージして $\text{NH}_3$ 雰囲気を $\text{NH}_3$ 用バッファノズル 3 4 及び反応管 1 1 から除去する。なお、 $\text{N}_2$ パージに代えて真空引きで $\text{NH}_3$ 雰囲気を除去してもよい。

再び①へ戻って、①～④のステップを所望の回数だけ繰り返す。ステップ①～④を 1 サイクルとして、1 サイクルで一定の膜厚が成膜されていく。膜厚はサイクル数で制御する。成膜時間は温度、膜厚に依存するが、例えば成膜温度 550℃、膜厚 300 Å とすれば 100 min 程度である。なお、上述したステップでは、先に DCS ガスを供給し、後から $\text{NH}_3$ プラズマを供給するようにしたが、供給順序を逆にして、先に $\text{NH}_3$ プラズマを供給し、後から DCS ガスを供給するようにしてもよい。

このようにして成膜を完了した後は、反応管 1 1 内を不活性ガス $\text{N}_2$ に置換して常圧に復帰させ、ポート 2 を下降させ、ポート 2 から成膜完了後のウェーハ 1 を払い出す。

しかし、上述したように一方のバッファノズルから原料ガスを流す時に他方のバッファノズルから不活性ガスを流すようにしても、拡散現象によってバッファノズル間でガスがある程度混入するのは避けられない。原料ガスがプラズマ励起される $\text{NH}_3$ 用バッファノズルでは、DCS ガスが混入すると、ノズルが異物発生源となる。ノズルが異物発生源となるのは次の理由による。

①プラズマ放電時に $\text{NH}_3$ 用バッファノズルのプラズマ生成領域に DCS ガスが混入していると、DCS と $\text{NH}_3$ プラズマとが劇的に反応し、ポリマ等を形成して $\text{NH}_3$ 用バッファノズル内部に膜が付着する。これが異物発生源となる。

②DCS と $\text{NH}_3$ プラズマとの反応により、プラズマ生成領域部に膜が

付着していくが、膜が厚く付着してしまうと、プラズマ放電時に、付着した膜に $\text{NH}_3$ ラジカルが激しく衝突し、膜にダメージを与え膜剥がれを生じることがある。これも異物発生源になる。

そこで、複数のガスを交互に供給する複数の専用バッファノズルを使用している縦型ALD装置では、バッファノズル内の成膜を除去するために、後述するクリーニング工程Bでバッファノズル内にもクリーニングガスが入り込むようにする必要ある。

#### クリーニング工程B

ポート2にウェーハ1を保持しない状態で、ポートエレベータ55によりポート1を反応管11内に挿入する。シールキャップ17で反応管11の炉口を完全に密閉した後、反応管11内を排気口16から真空引きして排気する。反応管内温度を例えば約610℃にする。第3バルブ37を開けてクリーニングガスとなる $\text{NF}_3$ ガスをDCS用バッファノズル44から反応室12内に噴射する。噴射する $\text{NF}_3$ ガス流量は例えば0.25~1.5slmである。このとき反応管11の内部の真空排気はそのまま継続され、反応管11の内部の圧力は予め定めた圧力になるように、真空排気量が制御される。炉内の熱で $\text{NF}_3$ 分子が活性化される。これにより炉内接ガス部となるDCS用バッファノズル44の内壁面、反応管11の内壁面、炉口部付近8の炉低温部、又はその他の接ガス部に付着した反応副生成物がエッチングされる。また、 $\text{NH}_3$ 用バッファノズル34内にも $\text{NF}_3$ ガスが入ってプラズマ生成ノズル部29内の反応副生成物がエッチングされる。エッチングされた反応副生成物は、排気口16から排出される。クリーニング時間は累積膜厚に依存するが、例えば0.75 $\mu\text{m}$ 累積時は2h程度である。

ここで、 $\text{NH}_3$ 用バッファノズル34のガス導入ノズル部28内はプラズマ生成領域46以外のプラズマ非生成領域48であり、ガス導入ノズ



ル部 28 内に  $\text{NF}_3$  ガスが入ってノズル部内壁面に F 成分が吸着、結合して残留すると、 $\text{NH}_3$  プラズマが存在しないので F 成分を除去できない。そのため、クリーニング時は、ガス導入ノズル部 28 から微量の窒素  $\text{N}_2$  を流し、ガス導入ノズル部 28 内にクリーニングガスが混入しないようにしている。ここで、窒素  $\text{N}_2$  を流す量を微量としているのは、次の理由による。プラズマ生成ノズル部 29 内には、DCS ガスの拡散より、多少の反応副生成物が付着していると考えられるので、前述したように、プラズマ生成ノズル部 29 内にクリーニングガスを入れて反応副生成物を除去する必要がある。したがって窒素  $\text{N}_2$  の流す量を多くすると、クリーニングガスがプラズマ生成ノズル部 29 内に入らなくなって、反応副生成物を除去できなくなり、これを防ぐためである。

また、実施の形態では、クリーニングガスを  $\text{NH}_3$  ガスを供給する  $\text{NH}_3$  用バッファノズル 34 ではなく、DCS ガスを供給する DCS 用バッファノズル 44 から流している。これは次の 3 つの理由による。

①DCS ガスのみでも成膜するので、 $\text{NH}_3$  用バッファノズル 34 内に付着する反応副生成物の膜より、DCS 用バッファノズル 44 内に付着する反応副生成物の膜の方が、より厚い膜になっていると考えられる。したがって、これを有効に除去する必要がある。

②クリーニングを実施した後に成膜を行なうと成膜速度が低下する。これは成膜ガスが残留 F 成分に影響されて成膜が阻害されるからである。反応ガスが  $\text{DCS} + \text{NH}_3$  プラズマ系の場合、残留した F との反応は、DCS ガスよりも  $\text{NH}_3$  プラズマの方が、F との反応確率が高く、F による影響を受けやすい。このため  $\text{NH}_3$  用バッファノズル 34 から  $\text{NF}_3$  ガスを流した時の方が、DCS 用バッファノズル 44 から  $\text{NF}_3$  ガスを流したときよりも、その後の成膜速度低下が大きくなる。したがって、F による影響を受けにくい方から流す方が好ましい。

③NH<sub>3</sub>用バッファノズル内にクリーニングガスが入り込むようにすると、F成分がNH<sub>3</sub>用バッファノズル内のノズル内壁面に吸着、結合する。NH<sub>3</sub>はプラズマ励起を行わないとフッ素Fと反応しないため、NH<sub>3</sub>用バッファノズル34からNF<sub>3</sub>ガスを供給した場合、プラズマ生成領域46以外のプラズマ非生成領域48でF成分が吸着、結合して残留すると、このF成分が除去できず、ウェーハ処理開始からしばらくの間、Fを反応室12内に供給し続けることになり、しばらくは成膜速度が安定しないということになる。これを回避する必要がある。

#### 後処理工程C

後処理工程は、クリーニング工程の後に行なう工程であり、各バッファノズル34、44内、及び反応室12内に残留する元素Fを反応管11から除去する除去工程と、各バッファノズル34、44内、及び反応管11内の構成物表面に所望の膜を形成するプリ成膜工程とが含まれる。2つの除去工程及びプリ成膜工程は、別個の工程とすることもできるが、ALD法を用いると両工程を1つの工程で実施することができる。ALD法を用いた1つの工程で実現する場合のプリ成膜内容は、基本的には前述した成膜工程Aと同じであり、成膜工程Aと異なる点は、処理時間が例えば13min程度と短い点であり、この処理時間で例えば40サイクル程度の成膜処理を行うことで、後処理後に行われるウェーハ成膜の膜厚を安定させることができる。

後処理工程として、プラズマによって励起したNH<sub>3</sub>ラジカルとDCSガスとを交互に供給するALD法で後処理工程を実施すると、炉内の各接ガス部のF成分は次のように除去される。

#### ①NH<sub>3</sub>用バッファノズル

NH<sub>3</sub>用バッファノズル34にNH<sub>3</sub>ガスが後処理用ガスとして供給される。すると、このNH<sub>3</sub>はプラズマにより活性化されるので、NH<sub>3</sub>用バッ

ファノズル 3 4 のプラズマ生成ノズル部 2 9 内の壁面に吸着、結合して残留している F 成分は、活性化により  $\text{NH}_3$  から電離された H 原子と反応して、 $\text{NH}_3$  用バッファノズル 3 4 内から排出されやすい HF ガスとなる。HF ガスは  $\text{NH}_3$  用バッファノズル 3 4 から反応室 1 2 を通って反応管 1 1 の排気口 1 6 から排出される。また、プリ成膜時、意図的に  $\text{NH}_3$  用バッファノズル 3 4 内にプリ成膜である SiN 膜を形成していないが、DCS ガス供給時のガスの拡散作用により、 $\text{NH}_3$  用バッファノズル 3 4 内に多少の DCS ガスが流入するので、 $\text{NH}_3$  用バッファノズル 3 4 内に多少のプリ成膜 SiN が形成されと考えられる。したがって  $\text{NH}_3$  用バッファノズル 3 4 内の壁面に吸着、結合して残留している F 成分は、これらの膜原料との反応や、膜の下への封じ込めにより、反応管内雰囲気から排除される。なお、 $\text{NH}_3$  ラジカルが生成されないガス導入ノズル部 2 8 については、クリーニング時に、微量の窒素  $\text{N}_2$  を流して F 成分が混入しないようにしているので、特に  $\text{NH}_3$  ラジカルによる除去とプリ成膜による抑え込みとを要さない。

## ②DCS 用バッファノズル

DCS 用バッファノズル 4 4 に DCS ガスが後処理用ガスとして供給される。すると、この DCS ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) ガスは Si-F 結合を作りやすいので、DCS 用バッファノズル 4 4 内の壁面に吸着、結合して残留している F 成分は、DCS ガスと反応して SiF (フッ化シリコン) ガスとなる。この SiF ガスは DCS 用バッファノズル 4 4 から反応室 1 2 を通って反応管 1 1 の排気口 1 6 から排出される。また、プリ成膜時、意図的に DCS 用バッファノズル 4 4 内にプリ成膜である SiN 膜を形成していないが、 $\text{NH}_3$  ラジカル供給時のガスの拡散作用により、DCS 用バッファノズル 4 4 内に多少の DCS ガスが流入するので DCS 用バッファノズル 4 4 内に多少のプリ成膜 SiN が形成されと考えら

れる。したがって、DCS用バッファノズル44内の壁面に吸着、結合して残留しているF成分は、これらの膜原料との反応や、膜の下への封じ込めにより反応管内雰囲気から排除される。

### ③炉低温部

炉口部付近8の炉低温部に吸着、結合して残留しているF成分にも、NH<sub>3</sub>用バッファノズル34から反応室12内に供給されるNH<sub>3</sub>ラジカルはFとの反応確率が高いため、特に有効に作用し、F成分はHFになって反応管11から排出される。また、各バッファノズル34、44からNH<sub>3</sub>ラジカルとDCSガスとが交互に反応管11内に供給されることで炉低温部に形成されるプリ成膜によっても、壁面に吸着、結合して残留しているF成分を膜の下に封じ込めて、反応管11内の雰囲気から排除される。

### ④上記以外の部分

上記以外の炉内の接ガス部は、プリ成膜の形成、DCSガス又はNH<sub>3</sub>ラジカルとの反応によるF成分の揮発化によって、壁面に吸着、結合して残留しているF成分を抑えこみ、かつ除去させることができる。

以上述べた①～④の除去効果によって、炉内の各接ガス部のF成分は有効に除去されるので、クリーニング直後であっても、基板上への成膜時にF成分が脱離してきて成膜を阻害することがなくなり、成膜速度の低下を有効に抑えることができる。

上述したように実施の形態によれば、後処理工程となるプリ成膜を行なうに際し、熱CVD法ではなくALD法を採用し、その際、本成膜で用いる原料ガスの全てを後処理用ガスとして供給しているので、NH<sub>3</sub>ラジカルとDCSによるF元素の炉からの除去と、プリ成膜によるF元素の炉内でのトラップとの両面から、F元素を反応管内の雰囲気から有効に排除することができる。

また、熱CVD法によるプリ成膜の場合、F成分のトラップには厚い膜が必要である。すなわち、熱CVD法の場合、炉口部付近8の低温部は、炉の他の接ガス部分に比べて成膜速度が低いので、低温部にあわせてF成分をトラップするためのプリ成膜を付けると、成膜処理時間が長くなって他の接ガス部分の膜厚が厚くなる。また、熱CVD法では、プラズマを使用していないため、 $\text{NH}_3$ プラズマによる残留F成分の反応室12外への排出機能がない。それゆえ、多量の残留F成分をプリ成膜の下に封じ込める必要があり、結果的に、厚いプリ成膜が必要となる。これに対して実施の形態のようにALD法によるプリ成膜の場合、F成分のトラップには薄い膜でよい。すなわち、ALD法の場合、 $\text{NH}_3$ プラズマが、低温部付近の残留F成分を有効に取り去るので、薄いプリ成膜で済む。また、プリ成膜が薄い場合、その後の基板処理によって、反応管内壁面に付着する反応副生成物が、膜剥がれを起こし始めるまでの期間が長くなり、クリーニングの回数を減少させることができる。

したがって図4A、4Bに示すように、プリ成膜を行なうに際して、従来のように熱CVD法を用いると厚い膜厚が必要となり、成膜速度を稼ぐために、処理温度を上げる必要がある（図4B）。これに対して実施の形態では、ALD法を用いるので、 $\text{NH}_3$ プラズマとDCSガスによる残留F成分の除去効果によるプリ成膜の薄膜化が実現できるので、プリ成膜温度を本成膜の成膜温度と同じにすることができ、スループットを向上できる（図4A）。

また、本実施の形態では、後処理用ガスを供給する後処理用ガス供給系として、各専用供給ノズルである $\text{NH}_3$ 用バッファノズルとDCSガスバッファノズルとをそのまま利用しており、専用供給ノズルとは別に熱CVD成膜用ノズルを増設する必要が生じないので、反応管の構造が複雑になることも、コストアップにつながることもない。また、熱CVD

成膜用ノズルを増設しないので、CVD成膜用ノズル内における成膜による異物発生の問題も生じない。

以上に記述した成膜工程、クリーニング工程、後処理工程を経た基板処理装置を用いて半導体装置を製造すれば、反応室内に残留したクリーニングガスに含まれる元素による影響の少ない半導体装置を製造することができる。

またDCSとプラズマ励起 $\text{NH}_3$ との原料ガスを用いてSiNを成膜したが、ガス種はこれに限らない。例えばSiN膜では、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ （ヘキサクロジシラン：HCD）と $\text{NH}_3$ （プラズマ励起してもプラズマ励起しなくてもよい）との原料ガスを用いて成膜することも可能である。

また、実施の形態ではクリーニングガスとして $\text{NF}_3$ を用いたが、これに限らず、 $\text{ClF}_3$ などの他のF（フッ素）を含むエッチングガスを用いてもよい。

また、実施の形態では、本成膜と後処理とを共にALD法で行なっているが、これに限定されず、例えば本成膜を熱CVD法で行い、後処理のみをALD法で行ってもよい。また、実施の形態ではバッチ式の縦型ALD装置に適用したが、枚葉式のALD装置にも適用できる。

また、実施の形態では、通常のノズルと比べて空間容積の大きな2つのバッファノズルを備え、一方のバッファノズル内でガスをプラズマ励起する構造のものについて説明したが、これに限定されない。例えば、後処理工程の処理時間は増大するが、バッファノズルの外でプラズマ励起するもの、あるいは通常の細管ノズルを備えノズル外でプラズマ励起する構造のものにも適用可能である。

明細書、特許請求の範囲、図面および要約書を含む2002年11月11日提出に日本国特許出願2002-327193号の開示内容全体は、そのまま引用してここに組み込まれる。

### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明の好ましい実施の形態によれば、クリーニング後に行なう後処理用ガスに反応ガスを用いるので、クリーニングガスに含まれた元素を有効に除去できる。また、基板に所望の処理を行なう際に用いる反応ガスの全てを後処理用ガスとして導入すると、ガス供給系を増設する必要がなく、構造の複雑化を回避できる。また、ガス供給系を増設した場合に生じるガス供給系からの異物発生を防止できる。

その結果、本発明は、ALD (Atomic Layer Deposition) 法によっても、半導体基板に成膜を行う基板処理装置に特に好適に利用できる。

### 請求の範囲

1. 基板を収容し、複数の反応ガスが供給され前記基板に所望の処理を行う空間を形成する反応容器と、

前記反応容器に開口し、前記反応容器内を排気するための排気口と、

前記反応容器へ少なくとも前記複数の反応ガスを供給するガス供給システムと、を有し、

前記ガス供給システムは、前記基板に所望の処理を行うことによって反応容器内に付着する付着物を除去するクリーニングガスを供給するクリーニングガス供給ユニットと、

前記クリーニングガスを供給して付着物を除去した後に反応容器内に残留するクリーニングガスに含まれた元素を除去することが可能な後処理用ガスを供給する後処理用ガス供給ユニットとを含み、

前記後処理用ガスは、前記基板に所望の処理を行なう際に用いる前記反応ガスの全てを含む基板処理装置。

2. 前記後処理用ガス供給ユニットは、各反応ガスをそれぞれ独立して供給する専用の供給ノズルを有し、前記後処理用ガスとして前記反応ガスを供給する際には、前記各専用供給ノズルから各反応ガスを交互に供給する請求項1に記載の基板処理装置。

3. 前記後処理用ガス供給ユニットから供給される各反応ガスは、各専用供給ノズル内及び反応容器内に残留する元素を除去し、かつ反応容器内に所望の膜を形成させるガスである請求項2に記載の基板処理装置。

4. 前記各専用供給ノズルから供給する複数の反応ガスは、シリコンを含むガスと、プラズマ励起したアンモニアガスである請求項3に記載の



基板処理装置。

5. 前記クリーニングガスはフッ素を含むガスであって、このフッ素を含むガスを、シリコンを含むガスを供給する専用供給ノズルから供給するものである請求項4に記載の基板処理装置。

6. 前記シリコンを含むガスは、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ である請求項4または5に記載の基板処理装置。

7. 前記フッ素を含むガスは、 $\text{NF}_3$ 、又は $\text{ClF}_3$ である請求項5に記載の基板処理装置。

8. 複数の反応ガスを交互に供給し、基板に薄膜を形成する基板処理装置であって、

反応容器と、

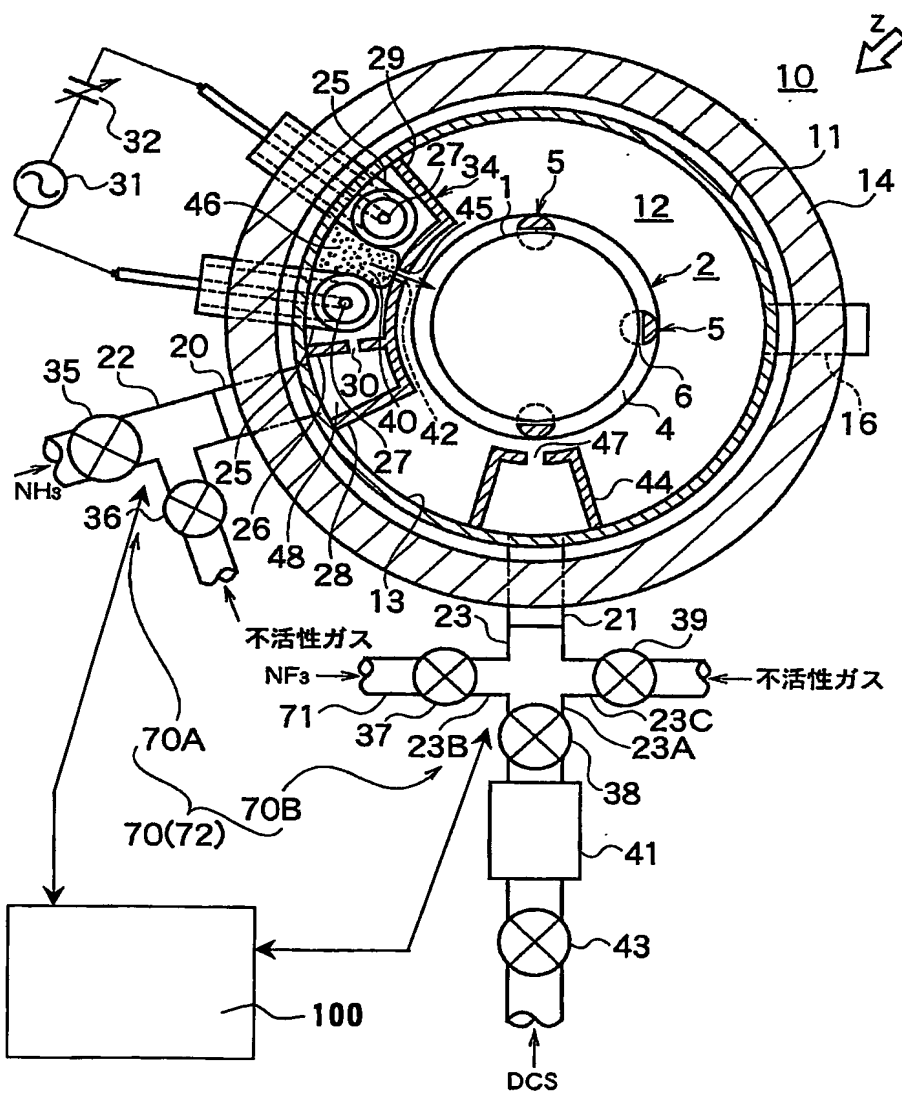
前記複数の反応ガスをそれぞれ専用供給する複数の専用供給ノズルと、

クリーニング時は、前記複数の供給ノズルの1つからクリーニングガスを前記反応容器内に供給し、前記クリーニングガスの供給後、基板処理を行う前に、基板処理時に用いる前記複数の反応ガスの全てを、前記複数の専用供給ノズルからそれぞれ交互に前記反応容器内に供給するように制御する制御装置と、

を備える基板処理装置。

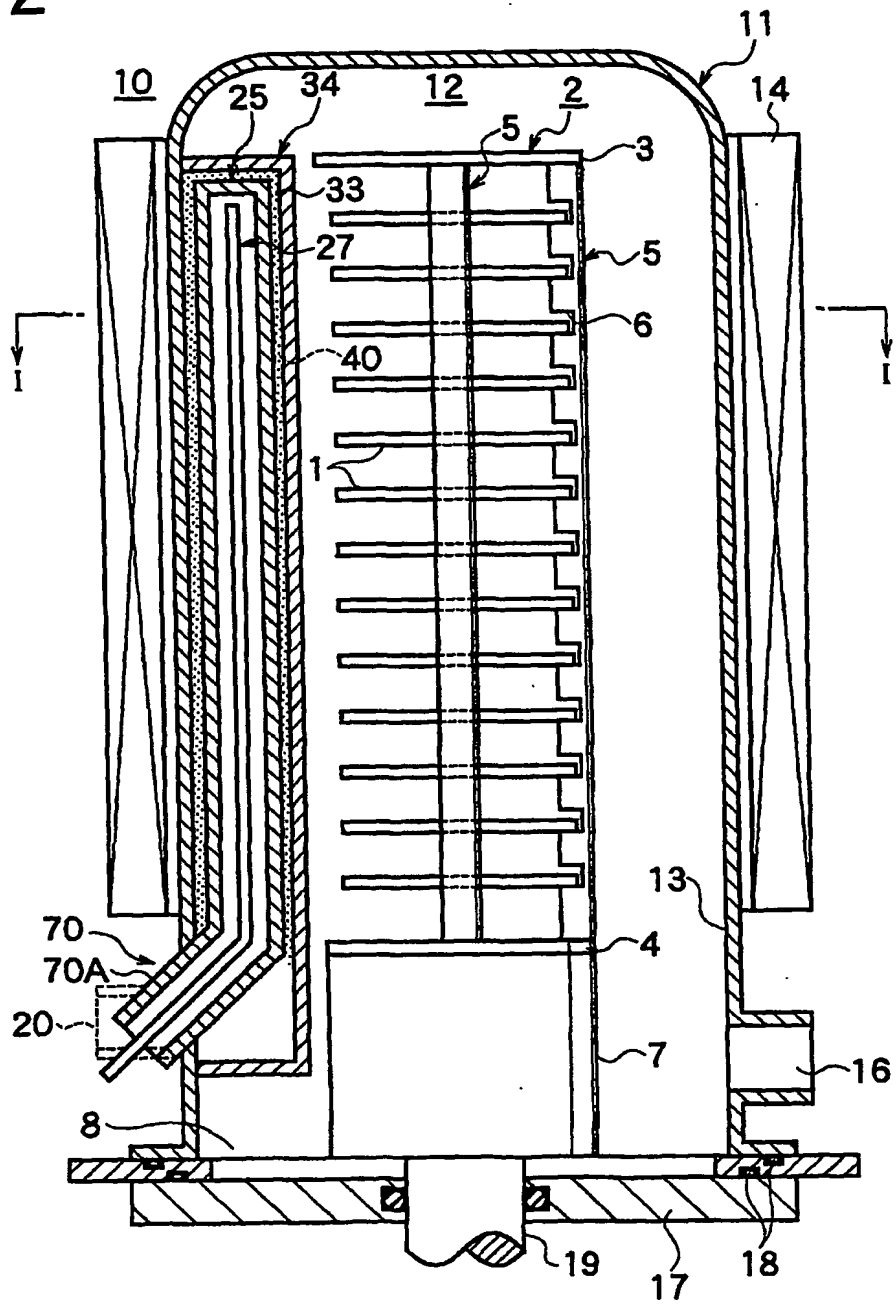
1 / 5

**图 1**



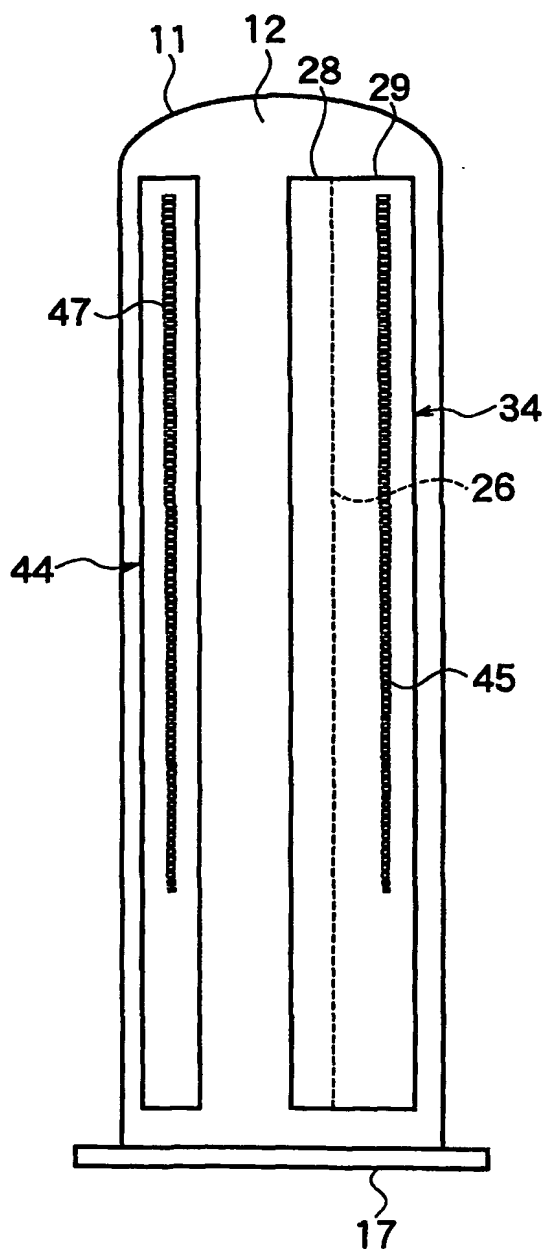
2/5

図 2



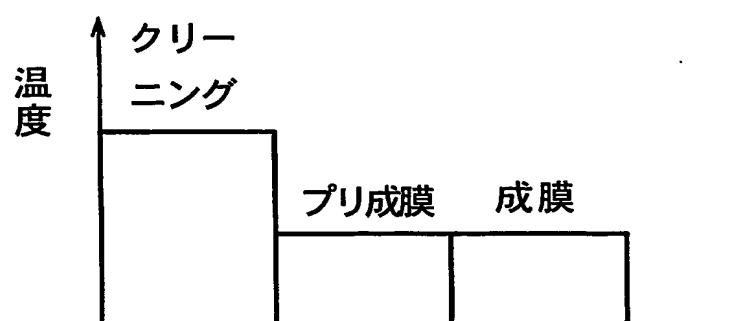
3/5

図 3



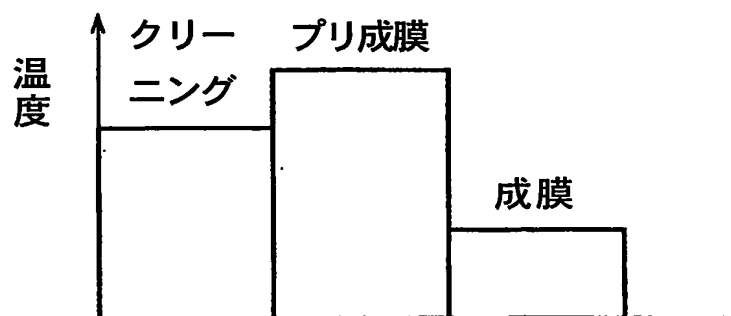
4 / 5

図 4 A



A L D の 場 合

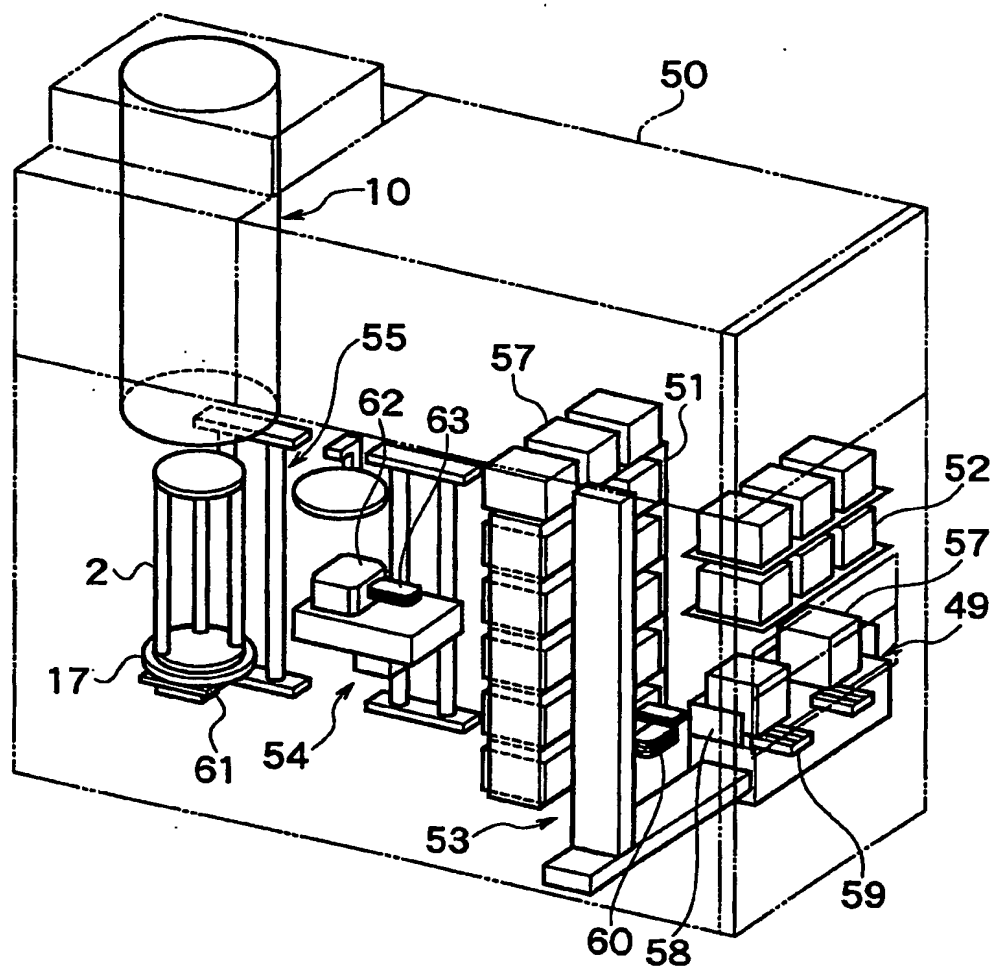
図 4 B



熱 C V D の 場 合

5 / 5

図 5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/14162

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-224858 A (NEC Kagoshima, Ltd.), 17 August, 1999 (17.08.99), Fig. 1; Par. Nos. [0017] to [0032] (Family: none)	1-8
A	JP 7-201749 A (Applied Materials, Inc.), 04 August, 1995 (04.08.95), Claims 2, 4, 5, 6; Par. Nos. [0012] to [0013], [0041] (Family: none)	1-8
A	JP 7-201847 A (Applied Materials, Inc.), 04 August, 1995 (04.08.95), Claims 2 to 5; Par. Nos. [0011] to [0012], [0041] (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 02 February, 2004 (02.02.04)	Date of mailing of the international search report 17 February, 2004 (17.02.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14162

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-324760 A (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 08 November, 2002 (08.11.02), Figs. 1, 2 (Family: none)	1-8
P, A	JP 2003-229425 A (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 15 August, 2003 (15.08.03), Par. Nos. [0056] to [0057] (Family: none)	8
A	EP 1154037 A1 (Applied Materials, Inc.), 14 November, 2001 (14.11.01), Full text & JP 2002-060950 A	1-8
A	US 6346483 B1 (Sharp Kabushiki Kaisha), 12 February, 2002 (12.02.02), Full text & JP 2001-015438 A	1-8



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-224858 A (鹿児島日本電気株式会社) 1999.08.17, 図1, 段落【0017】 - 【0032】, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 7-201749 A (アプライト マテリアルズ インコーポレイテッド) 1995.08.04, 請求項2, 4, 5, 6, 段落【0012】 - 【0013】, 【0041】, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 7-201847 A (アプライト マテリアルズ インコーポレイテッド) 1995.08.04, 請求項2-5, 段落【0011】 - 【0012】, 【0041】, (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.02.2004

国際調査報告の発送日

17.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池淵 立

4R

8831

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-324760 A (株式会社日立国際電気) 2002. 11. 08, 図 1, 2, (ファミリーなし)	1-8
PA	JP 2003-229425 A (株式会社日立国際電気) 2003. 08. 15, 段落【0056】 - 【0057】, (ファミリーなし)	8
A	EP 1154037 A1 (Applied Materials, Inc.) 2001. 11. 14, 全文 & JP 2002-060950 A	1-8
A	US 6346483 B1 (Sharp Kabushiki Kaisha) 2002. 02. 12, 全文 & JP 2001-015438 A	1-8